

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

**2014**

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征 ..... 高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)

杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征 ..... 徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)

太原市采暖季 PM<sub>2.5</sub> 中元素特征及重金属健康风险评价 ..... 李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)

成都市城区 PM<sub>2.5</sub> 中二次水溶性无机离子污染特征 ..... 李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)

北京市臭氧的时空分布特征 ..... 王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)

南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析 ..... 安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)

祁连山中段降水化学的环境意义研究 ..... 李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)

中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化 ..... 孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)

本底大气 CO<sub>2</sub> 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估 ..... 刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)

轻型汽油车 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放因子研究 ..... 何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)

煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究 ..... 孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)

春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N<sub>2</sub>O 的分布和海-气交换通量 ..... 王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)

珠江口水体组分的吸收特性分析 ..... 王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)

河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例 ..... 闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)

基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究 ..... 魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)

百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征 ..... 冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)

自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响 ..... 郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)

垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制 ..... 张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)

三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响 ..... 张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)

纳米 TiO<sub>2</sub> 对底泥中汞释放及活化的影响 ..... 张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)

首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析 ..... 高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)

石化工业园区有毒废水来源识别研究 ..... 杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)

污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子 ..... 李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)

2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究 ..... 刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)

硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征 ..... 席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)

MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析 ..... 魏健,宋永会,赵乐(4610)

制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究 ..... 曾国驱,贾晓珊(4618)

生物滤池工艺的数值模拟与运行优化 ..... 邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)

气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响 ..... 李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)

给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究 ..... 王建军,李田,张颖(4642)

北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染 ..... 白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)

电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险 ..... 唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)

广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价 ..... 谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)

崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征 ..... 耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)

啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析 ..... 周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)

氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响 ..... 陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)

土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 ..... 李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)

上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析 ..... 唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)

某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究 ..... 刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)

海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究 ..... 孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)

盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素 ..... 汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)

不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性 ..... 王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)

碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响 ..... 周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)

国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究 ..... 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)

我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考 ..... 江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)

《环境科学》第35卷(2014年)总目录 ..... (4767)

《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)

# 不同热解温度生物炭对 Cd( II ) 的吸附特性

王震宇<sup>1</sup>, 刘国成<sup>1</sup>, Monica Xing<sup>2</sup>, 李锋民<sup>1</sup>, 郑浩<sup>1\*</sup>

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. Deerfield Academy, Deerfield, Massachusetts 01342, USA)

**摘要:** 以花生壳和中药渣为原料, 分别于 300、350、400、500、600°C 下慢速热解制备生物炭, 并表征其物理化学性质. 研究不同 pH、吸附时间和 Cd( II ) 浓度下生物炭对 Cd( II ) 的吸附特征. 结果表明, 随着热解温度的升高, 生物炭的碳化程度增加, 比表面积增大, 含氧官能团数量减少,  $\pi$  共轭芳香结构更加完备, Ca 和 Mg 等无机元素不断富集, 矿物溶解性降低, 导致了 Cd( II ) 在不同热解温度生物炭上吸附能力及机制的差异. 随溶液 pH 的升高 (2.0 ~ 6.0), 生物炭对 Cd( II ) 的吸附量逐渐增加. 吸附过程可分为快吸附和慢吸附两个阶段, 吸附速度受膜扩散、颗粒内扩散和沉淀作用、离子交换等过程的控制. 随热解温度的升高, 快吸附在生物炭对 Cd( II ) 的吸附中所占比例逐渐降低. 高温生物炭 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 中含氧官能团的锐减及难溶晶体矿物的形成降低了其对 Cd( II ) 的快吸附速率. 沉淀和离子交换可能是低温生物炭 ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 吸附 Cd( II ) 的主要机制; 高温生物炭 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 中更完备的  $\pi$  共轭芳香结构增加了 Cd- $\pi$  作用对吸附的贡献, 而难溶磷酸盐和碳酸盐的形成则降低了沉淀作用对吸附的贡献. 这些研究结果为筛选对 Cd( II ) 具有高效去除或固持能力的功能生物炭 (designer biochar) 提供了重要的理论数据.

**关键词:** 花生壳; 中药渣; 生物炭; 吸附; 镉

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4735-10 DOI: 10.13227/j.hjcx.2014.12.042

## Adsorption of Cd( II ) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures

WANG Zhen-yu<sup>1</sup>, LIU Guo-cheng<sup>1</sup>, Monica Xing<sup>2</sup>, LI Feng-min<sup>1</sup>, ZHENG Hao<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Deerfield Academy, Deerfield, Massachusetts 01342, USA)

**Abstract:** Ten biochars were prepared at different pyrolysis temperatures (300-600°C) using peanut shells and Chinese medicine material residue as raw materials, and were characterized. Adsorption behavior of Cd(II) on these biochars at different solution pHs, sorption times, and Cd(II) concentrations was investigated. The C content, surface area, and aromaticity of the biochars increased with increasing pyrolysis temperature, while the amount of oxygen-containing functional groups decreased. In addition, the content of inorganic minerals (e.g., Ca/Mg carbonate or phosphate) was enriched, but their solubility was reduced with increasing pyrolysis temperature. As the solution pHs increased from 2.0 to 6.0, the amount of Cd(II) adsorbed on the biochars gradually increased, and achieved the maximum at pH 6.0. Adsorption processes could be divided into two stages: fast and slow sorption. The rate of Cd(II) adsorption on these biochars was regulated by film and intraparticle diffusion, precipitation and ion exchange. With increasing temperature, the percentage of fast sorption to overall sorption of Cd(II) gradually decreased. Sharp decrease of oxygen-containing functional groups and formation of insoluble crystalline minerals reduced the rate of fast sorption on the high-temperature biochars ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ). For low-temperature biochars ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ), precipitation and ion exchange were the dominant sorption mechanisms. For high-temperature biochars ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ), more integrated  $\pi$ -conjugated aromatic structures enhanced the contribution of Cd- $\pi$  interaction to the overall sorption, but the formation of phosphate and carbonate minerals probably weakened the sorption. These results will provide important information on screening biochars as engineered adsorbents to remove or immobilize Cd(II) in contaminated water and soil.

**Key words:** peanut shell; Chinese medicine material residue; biochar; adsorption; Cd( II )

生物炭 (biochar) 是由生物质在限氧或无氧条件下, 热解形成的富碳材料<sup>[1]</sup>, 原料包括农林残余物、粪便和污泥等<sup>[2~8]</sup>. 生物炭在固碳<sup>[9, 10]</sup>、污染土壤治理<sup>[11~13]</sup>、退化土壤修复<sup>[11~13]</sup>、土壤养分滞留<sup>[14~17]</sup>和农作物增产<sup>[18, 19]</sup>等方面有良好的应用前景, 被认为是一种可广泛应用于环境治理和农业生产新型环保材料. 由于生产成本低<sup>[10]</sup>, 且对有机污染物 (如多环芳烃、抗生素) 和重金属 (如铅、铜、锌) 等具有强的吸附能力<sup>[20~22]</sup>, 因此, 生物炭具有

作为环保型吸附剂大规模使用的潜力. Cd( II ) 污染已经成为全球面临的一个严重的环境问题. 据统

收稿日期: 2014-03-28; 修订日期: 2014-05-08

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项 (201305021); 青岛市市南区科技局项目 (2012-5-002-SW); 中国海洋大学青年教师基金项目 (201413010); 中国博士后科学基金项目 (2014M550374)

作者简介: 王震宇 (1969 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为土/水环境中污染物质的迁移转化过程及污染修复与控制, E-mail: wang0628@ouc.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zhenghaoouc@gmail.com

计,全世界每年向环境中释放Cd(II)的量高达2.2万t<sup>[23]</sup>.我国Cd(II)污染形势已十分严峻,Cd(II)污染的耕地涉及11个省份25个地区,给农业生产及农业资源带来严重的危机,严重威胁人体健康<sup>[24]</sup>.已有研究表明,牛粪和玉米秸秆制备的生物炭对Cd(II)的吸附能力远大于商用活性炭及臭氧活性炭<sup>[25-27]</sup>.生物炭吸附Cd(II)的可能机制包括:①含氧官能团(—OH、—COOH等)与Cd(II)的离子交换<sup>[28,29]</sup>;②形成碳酸盐或磷酸盐沉淀<sup>[28,29]</sup>;③ $\pi$ 电子(C=C)与Cd(II)的配键作用<sup>[25,28]</sup>.热解温度能够显著影响生物炭中含氧官能团、矿物组分和芳香结构等性质<sup>[2,5,8]</sup>,进而可能影响对Cd(II)的吸附能力和机制.然而,不同热解温度生物炭对Cd(II)吸附特性的研究还鲜有报道,生物炭物理化学特性与其对Cd(II)吸附机制间的相互关系尚不明确.另外,不同热解温度生物炭特性对Cd(II)吸附过程和吸附速率的影响也需深入研究.

我国生物质资源丰富,花生壳(PS)年产量高达380万t<sup>[30]</sup>,除少数用于生产饲料外,大部分被直接焚烧,既浪费资源,也严重污染环境<sup>[31]</sup>.另外,作为中药大国,我国每年约产生65万t中药残渣(MR)<sup>[32]</sup>.MR易腐化且残留活性有机物成分,处置不当可能带来严重的环境危害.生物炭技术的兴起为生物质的资源浪费及其引起的环境问题提供了新的解决途径.

本研究以PS和MR为原料,于300~600℃制备生物炭,研究热解温度对生物炭性质的影响,考察pH、吸附时间、Cd(II)浓度对生物炭吸附Cd(II)的影响,以期为PS和MR的资源化利用及制备的生物炭在重金属治理中的应用提供重要的理论数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭的制备与表征

花生壳(PS)取自山东省临沂市平邑县,中药渣(MR)取自哈尔滨瑞国医药有限公司.生物炭的制备采用慢速热解法<sup>[9]</sup>,于300、350、400、500、600℃在真空管式炉(KTF11200X,前锦炉业,中国)中热解2h,冷却后取出,研磨过0.25mm筛,储存于干燥器中备用.PS和MR生物炭分别标记为PBCX和MBCX,X为热解温度.利用元素分析仪(MicroCube,Elementar,德国)测定PS生物炭(PBCs)和MR生物炭(MBCs)中C、H、N和O元素的含量,通过贝母滴定法分析PBCs和MBCs的含氧

官能团,采用物理化学吸附仪(Autosorb-1,Quantach-rome,美国)利用CO<sub>2</sub>法测定生物炭的比表面积( $S_{CSA}$ )<sup>[9]</sup>.生物炭样品与光谱纯KBr充分研磨混合并压片后,于傅里叶变换红外光谱(FTIR)(Tensor 27,Bruker,德国)上分析测定,扫描区域为4000~500cm<sup>-1</sup>,分辨率为4cm<sup>-1</sup>.分别称取0.5gPBCs和MBCs,按1:20的固液比加入蒸馏水,于25℃下以140r·min<sup>-1</sup>振荡24h,悬浊液于3800r·min<sup>-1</sup>离心5min,过0.45 $\mu$ m微孔滤膜,利用离子色谱(ICS-3000,Dionex,美国)测定滤液中溶解性K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

### 1.2 吸附动力学实验

称取0.1g生物炭于50mL离心管中,分别加入40mL浓度为40mg·L<sup>-1</sup>和60mg·L<sup>-1</sup>的Cd(II)溶液,该溶液pH为6.0±0.05,且含有0.01mol·L<sup>-1</sup>NaNO<sub>3</sub>作为背景电解质.离心管以140r·min<sup>-1</sup>振荡,分别于2~120h取样离心、过滤,测定滤液中Cd(II)的浓度,计算不同时刻的吸附量 $Q_t$ (mg·g<sup>-1</sup>).通过以下方程研究生物炭对Cd(II)的吸附动力学.

拟一级动力学方程(PF-order)<sup>[33]</sup>:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

拟二级动力学方程(PS-order)<sup>[33]</sup>:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

颗粒内扩散模型(IPD)<sup>[33]</sup>:

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (3)$$

双室模型(TC)<sup>[34,35]</sup>:

$$\frac{c_{s,t}}{c_{s,t=\infty}} = 1 - (F_{fast} e^{-k_{fast} t} + F_{slow} e^{-k_{slow} t}) \quad (4)$$

$$F_{fast} = 1 - F_{slow} \quad (5)$$

$$\frac{c_{s,t}}{c_{s,t=\infty}} = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_{t=\infty}} = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_e} \quad (6)$$

式中, $Q_e$ 为平衡吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $k_1$ (h<sup>-1</sup>)、 $k_2$ [g·(mg·h)<sup>-1</sup>]分别为PF-order和PS-order的速率常数, $k_3$ 为IPD速率常数(mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-0.5</sup>), $c_{s,t}$ 为 $t$ 时刻被生物炭吸附了Cd(II)浓度(mg·L<sup>-1</sup>), $c_{s,t=\infty}$ 为无穷大时刻(即平衡时刻)被生物炭吸附了Cd(II)的浓度(mg·L<sup>-1</sup>), $c_{s,t}/c_{s,t=\infty}$ 值通过方程[式(6)]计算, $F_{fast}$ 和 $F_{slow}$ 为分布比例, $k_{fast}$ 和 $k_{slow}$ 分别为快吸附和慢吸附的一级反应速率(h<sup>-1</sup>).

### 1.3 pH对吸附的影响

按2.5g·L<sup>-1</sup>的固液比,称取生物炭于50mL离

心管中,加入 40 mL  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cd(II) 溶液,溶液中含有  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  作为背景电解质. 滴加  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  调节溶液使 pH 到 2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.0. 离心管在  $25^\circ\text{C}$  下以  $140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  振荡 48 h 后,在  $3800 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  下离心 5 min,过  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜,测定滤液中 Cd(II) 的浓度,通过方程 (7) 计算生物炭对 Cd(II) 的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ):

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (7)$$

式中,  $c_0$  和  $c_e$  分别为 Cd(II) 初始和吸附平衡时的浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  为溶液体积 (L),  $m$  为生物炭质量 (g).

#### 1.4 吸附等温线

根据吸附动力学结果,选取吸附容量 ( $Q_e$ ) 且快吸附速率 ( $k_{\text{fast}}$ ) 较大的 PBC300、PBC350、MBC400 和 MBC600 这 4 种生物炭,研究其在不同 Cd(II) 浓度下对 Cd(II) 的吸附特性. 配制浓度为  $5 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cd(II) 溶液,且含有  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  作为背景电解质,并调节溶液 pH 至  $6.0 \pm 0.05$ . 以固液比  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  称取生物炭于 50 mL 离心管中,分加  $40 \text{ mL}$   $5 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Cd(II) 溶液,于  $25^\circ\text{C}$  下以  $140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  振荡 48 h 后,悬浊液以  $3800 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 5 min,过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜,测定滤液中 Cd(II) 的浓度. 吸附等温线分别用 Langmuir [式

(8)] 和 Freundlich [式(9)] 模型拟合,公式如下:

$$Q_e = \frac{Q_m c_e}{K_L + c_e} \quad (8)$$

$$Q_e = K_F c_e^n \quad (9)$$

式中,  $c_e$  为平衡浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q_e$  和  $Q_m$  分别为平衡吸附量和最大吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  和  $K_F$  分别是 Langmuir 和 Freundlich 模型参数 [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$ ],  $n$  为 Freundlich 常数.

实验中 Cd(II) 浓度利用 FAAS (M6, Termo Elemental, 美国) 于  $228.8 \text{ nm}$  测定. 数据分析使用 SPSS 17.0, 吸附数据通过 Origin Pro 8.0 拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的特性

PBCs 和 MBCs 的物理化学性质列于表 1. 随着热解温度的升高,生物炭 C 含量不断增加,而 O、H 和 N 含量逐渐降低,表明高温生物炭的碳化程度更高<sup>[36]</sup>. 更高热解温度制备的生物炭具有更大的比表面积 ( $S_{\text{CSA}}$ ),说明较高的热解温度有利于生物炭中微孔结构的形成. 高温生物炭 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 的 H/C 原子比更小,表明了高温生物炭具有更完备的芳香结构,而较低的 O/C 和 (O+N)/C 原子比则反映出高温生物炭的含氧官能团较少<sup>[9]</sup>, PBCs 和 MBCs 中羧基等含氧官能团含量的减少也证实了该结论 (表 1).

表 1 生物炭的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of biochars

生物炭	元素组成/%				原子比			可溶性组分/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$				酸性官能团/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$			$S_{\text{CSA}}$ $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
	C	O	H	N	H/C	O/C	(O+N)/C	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	羧基	酚羟基	内酯	
PBC300	60.56	16.46	4.28	1.72	0.07	0.27	0.30	8.40	3.37	1.31	0.39	0.94	1.18	0.27	150.6
PBC350	61.43	14.06	3.90	1.38	0.06	0.23	0.25	7.43	2.92	1.23	0.30	0.92	1.17	0.25	197.5
PBC400	64.44	14.36	3.19	1.24	0.05	0.22	0.24	7.68	2.92	1.23	0.22	0.46	0.53	0.18	254.7
PBC500	67.05	10.19	2.58	1.18	0.04	0.15	0.17	6.58	1.17	0.30	0.12	0.11	0.20	0.02	342.3
PBC600	68.19	9.14	1.92	1.08	0.03	0.13	0.15	6.20	0.64	0.12	0.06	0.09	0.18	0.00	353.2
MBC300	59.99	21.36	4.80	3.23	0.08	0.36	0.41	8.08	2.87	1.17	0.69	0.79	1.08	0.31	97.7
MBC350	60.74	20.13	4.48	3.32	0.07	0.33	0.39	8.45	2.78	1.30	0.63	0.69	0.92	0.21	185.3
MBC400	61.05	17.43	3.64	3.31	0.06	0.29	0.34	9.19	2.59	0.97	0.31	0.49	0.87	0.16	278.5
MBC500	65.32	12.94	2.69	2.89	0.04	0.20	0.24	8.68	2.05	0.56	0.24	0.13	0.25	0.01	368.9
MBC600	69.64	10.81	2.10	2.40	0.03	0.16	0.19	8.86	1.52	0.61	0.20	0.03	0.11	0.00	423.3

PBCs 和 MBCs 的红外谱图如图 1 所示. 随热解温度的变化,生物炭表面官能团的种类和数量产生了显著性变化. 简单来说,①随热解温度的升高,位于波数  $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 伸缩振动峰减小,特别是高温生物炭 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ); ②当热解温度大于  $500^\circ\text{C}$  以后,脂肪族  $\text{CH}_2$  吸收峰 ( $2960 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ ) 消失,而位于  $721 \sim 873 \text{ cm}^{-1}$  的芳香族

CH 振动峰则更加明显,表明了生物炭中非极性脂肪族官能团的减少,而芳香结构增加; ③在高热解温度 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 下,由于  $\text{C}=\text{O}$  键较易被热解生成气体或者液体副产物,所以羧基和酮类中的  $\text{C}=\text{O}$  键 ( $1600 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) 于  $500^\circ\text{C}$  后显著减少; ④波数位于  $1385 \text{ cm}^{-1}$  和  $1315 \text{ cm}^{-1}$  的酚羟基的  $-\text{OH}$  伸缩振动和羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的  $\text{C}-\text{O}$  吸收峰,随热解温

度的升高逐渐减弱,甚至在热解温度超过 500℃ 以后消失<sup>[9, 28, 36]</sup>. 另外,随着热解温度的升高,生物炭 K、Ca 和 Mg 等无机元素不断富集<sup>[5]</sup>,但溶解性  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量却逐渐降低(表 1),这是由于无机元素在高温生物炭中形成了更稳定、更难溶

的矿物晶体,如  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  等<sup>[5, 17, 37]</sup>. 生物炭中含氧官能团、矿物组分及芳香  $\pi$  电子可为 Cd(II) 提供吸附位点,而热解温度显著影响了这些性质,从而可能影响生物炭对 Cd(II) 的吸附特性.

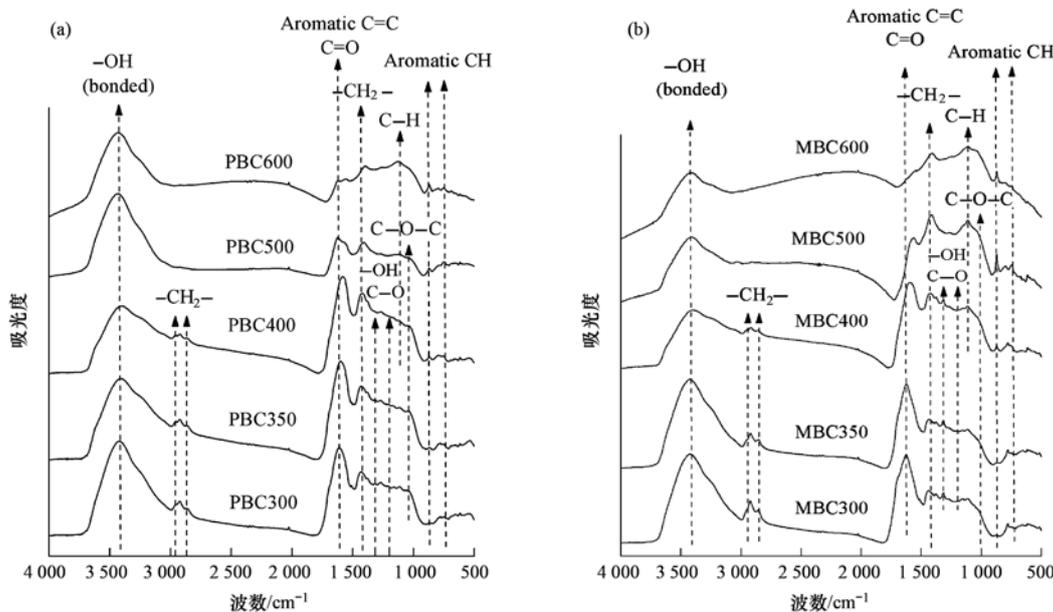


图 1 生物炭的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of biochars

## 2.2 吸附动力学

吸附动力学是工艺设计和操作控制的重要方面,决定了吸附剂对吸附质的吸附速度,进而决定了吸附剂的吸附效率<sup>[38]</sup>. 在 120 h 时,溶液中 Cd(II) 浓度与 60 h 的无显著性差异 ( $P = 0.01$ ),表明吸附在 60 h 时已达到平衡. PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附分别在 36 h 和 48 h 达到 60 h 吸附

量  $Q_e$  的 95% 以上(图 2),因此,本研究确定 PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附平衡时间分别为 36 h 和 48 h.

不同 Cd(II) 浓度下,PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附在初始阶段迅速增加,之后减缓直至吸附平衡(图 3). 因此,PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附可分为快吸附和慢吸附两个阶段,并可被 TC 模型很

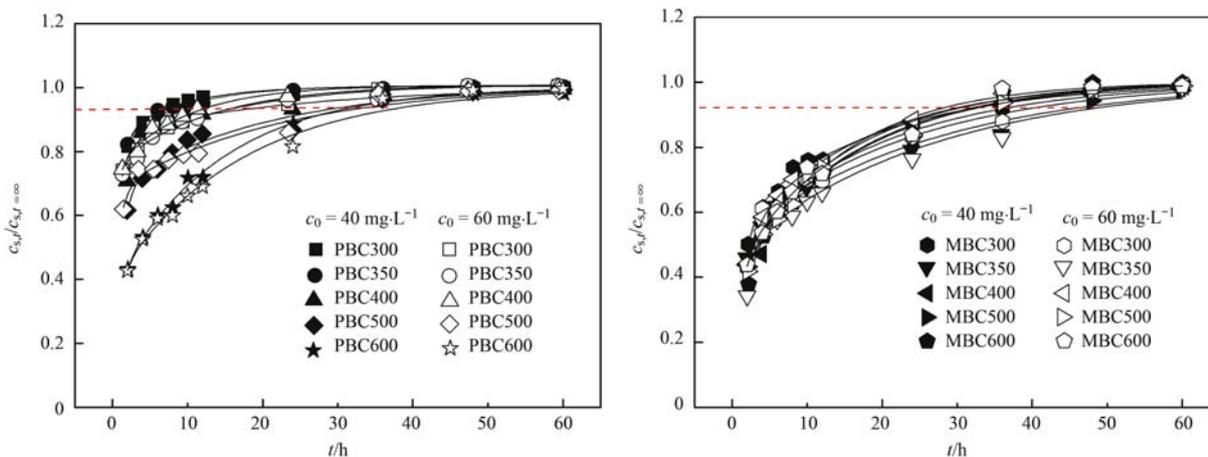


图 2 生物炭吸附 Cd(II) 的双室模型拟合曲线

Fig. 2 TC model of Cd(II) adsorption on biochars

好地拟合 ( $R^2$ : 0.953 ~ 0.997), 拟合曲线和参数分别见图 2 和表 2. 对比快吸附分布比例参数  $F_{fast}$ , PBCs ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) 的  $F_{fast}$  值 (0.66 ~ 0.85) 大于 0.50, 说明其对 Cd(II) 的吸附中快吸附占主导地位; 而 PBC600 的  $F_{fast}$  值 (0.37 ~ 0.39) 则小于 0.50, 表明慢

吸附在 PBC600 对 Cd(II) 的吸附中所占比例更多. 低温 MBCs ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 和高温 MBCs ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 的  $F_{fast}$  值范围分别为 0.50 ~ 0.57 和 0.42 ~ 0.49, 表明快吸附对 Cd(II) 在低温 MBCs 上吸附的贡献更大, 高温 MBCs 反之.

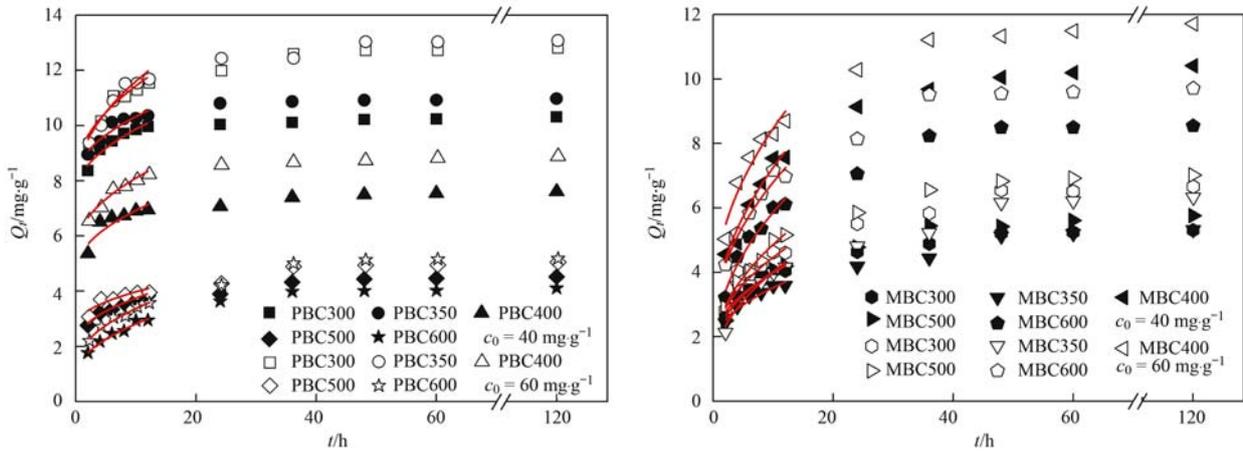


图 3 生物炭对 Cd(II) 的吸附量随时间的变化

Fig. 3 Effects on the phase contact time on Cd(II) adsorption on biochars

表 2 拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、颗粒内扩散和双室模型的拟合参数<sup>1)</sup>

Table 2 Fitting parameters of PF-order, PS-order, IPD and TC model for Cd(II) sorption on biochars

生物炭	$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	PF-order			PS-order			IPD			TC				
		$Q_e$	$k_1$	$R^2$	$Q_e$	$k_2 \times 10^2$	$R^2$	$b$	$k_3$	$R^2$	$F_{fast}$	$F_{slow}$	$k_{fast}$	$k_{slow}$	$R^2$
PBC300	40	9.96	0.85	0.715	0.35	16.78	1.000	7.48	0.76	0.935	0.83	0.17	1.37	0.12	0.963
	60	12.01	0.63	0.554	12.96	6.39	1.000	7.94	1.07	0.984	0.77	0.23	1.18	0.07	0.976
PBC350	40	10.56	0.85	0.576	11.04	14.90	1.000	8.09	0.71	0.967	0.80	0.20	1.65	0.11	0.964
	60	12.24	0.58	0.564	13.24	9.74	1.000	7.77	1.21	0.927	0.73	0.27	1.32	0.08	0.953
PBC400	40	7.19	0.64	0.751	7.68	11.62	1.000	4.43	0.79	0.924	0.85	0.15	1.25	0.04	0.988
	60	8.41	0.63	0.601	8.98	10.47	1.000	5.47	0.82	0.959	0.71	0.29	1.17	0.11	0.971
PBC500	40	4.14	0.39	0.611	4.61	9.61	1.000	2.09	0.52	0.977	0.68	0.32	0.94	0.05	0.964
	60	4.53	0.42	0.457	5.18	7.43	0.999	2.53	0.45	0.921	0.66	0.34	1.10	0.04	0.962
PBC600	40	3.91	0.16	0.850	4.28	5.76	0.999	0.97	0.59	0.968	0.37	0.63	1.05	0.07	0.993
	60	4.92	0.15	0.796	5.46	3.89	0.998	1.38	0.64	0.970	0.39	0.61	0.81	0.06	0.984
MBC300	40	4.89	0.24	0.745	5.46	5.67	1.000	1.81	0.69	0.939	0.57	0.43	0.85	0.05	0.990
	60	6.07	0.19	0.727	6.93	3.18	0.998	1.67	0.90	0.939	0.51	0.49	0.83	0.04	0.975
MBC350	40	4.73	0.19	0.672	5.53	3.57	0.997	1.73	0.57	0.938	0.50	0.50	0.90	0.04	0.977
	60	5.71	0.15	0.765	6.65	2.52	0.996	1.39	0.84	0.951	0.53	0.47	0.83	0.04	0.955
MBC400	40	9.81	0.16	0.873	10.82	2.15	1.000	2.00	1.66	0.949	0.51	0.49	0.97	0.04	0.984
	60	10.98	0.19	0.836	12.12	2.25	1.000	3.05	1.71	0.923	0.50	0.50	0.91	0.06	0.997
MBC500	40	5.30	0.19	0.797	5.96	3.99	0.999	1.53	0.79	0.943	0.49	0.51	0.76	0.05	0.991
	60	6.59	0.16	0.853	7.32	3.08	0.999	1.41	1.09	0.979	0.42	0.58	0.79	0.06	0.990
MBC600	40	8.12	0.15	0.877	8.94	2.52	0.999	1.48	1.40	0.957	0.42	0.58	0.78	0.06	0.988
	60	9.19	0.17	0.830	10.11	2.49	0.999	2.30	1.44	0.958	0.42	0.58	0.75	0.07	0.981

1)  $c_0$  为 Cd(II) 的初始浓度

PBCs 和 MBCs 的快吸附一级反应速率  $k_{fast}$  值顺序分别为 PBC350 > PBC300 ≈ PBC400 > PBC500 ≈

PBC600 和 MBC400 > MBC350 > MBC300 > MBC500 ≈ MBC600, 表明低温生物炭 ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 对 Cd(II) 的

快吸附速率更大. 低温生物炭 ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 中, 随着热解温度的升高, 比表面积增大, 表面含氧官能团含量相对较多, 快吸附位点增加<sup>[38]</sup>, 促进了生物炭对 Cd(II) 的快速吸附, 从而具有更大的  $k_{\text{fast}}$  值. 高温生物炭的  $k_{\text{fast}}$  值较小的原因包括: 一方面热解温度的升高使生物炭表面酸性含氧官能团锐减(表 1); 另一方面则是由于高温生物炭中 Ca、Mg 和 P 等无机元素形成了难溶的磷酸盐和碳酸盐晶体<sup>[17, 37]</sup>,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的释放速度减缓<sup>[17]</sup>, 降低了与 Cd(II) 的反应速度.

PF-order 模型不适用于 Cd(II) 在 PBCs 和 MBCs 上吸附的拟合,  $R^2$  值均小于 0.900(表 2), 而 PS-order 模型则很好地拟合了 PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附 ( $R^2 > 0.996$ , 表 2), 表明生物炭对 Cd(II) 的吸附主要受化学吸附的控制<sup>[33]</sup>, 而 Cd(II) 初始浓度较高时 ( $c_0 = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $Q_e$  值

大于低浓度的 ( $c_0 = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 表明 Cd(II) 在生物炭上的吸附也受扩散过程的控制<sup>[38]</sup>. PS-order 模型速率常数  $k_2$  反映了生物炭对吸附 Cd(II) 的速率, 其中 PBC300 和 MBC300 分别具有最大的  $k_2$  值, 最早达到吸附平衡. IPD 模型则很好地拟合了 0 ~ 12 h 生物炭对 Cd(II) 的的吸附数据 ( $R^2: 0.921 \sim 0.984$ , 表 2), 说明颗粒内扩散是 PBCs 和 MBCs 吸附 Cd(II) 的限速步骤之一, 而拟合曲线(红色实线, 图 3)未过原点(IPD 模型系数  $b: 0.97 \sim 8.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 则表明颗粒内扩散不是唯一的控制过程, 吸附速度也受膜扩散的影响<sup>[33]</sup>. 另外, 有研究表明生物炭对 Cd(II) 的吸附速度也受沉淀、离子交换等反应的影响<sup>[27-29]</sup>. 因此, PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附可分为 3 个阶段[图 4(a)]: ①  $\text{Cd}^{2+}$  从溶液迅速扩散到生物炭表面; ②  $\text{Cd}^{2+}$  吸附于生物炭外表面活性位点; ③  $\text{Cd}^{2+}$  经孔扩散并吸附于孔内活性位点.

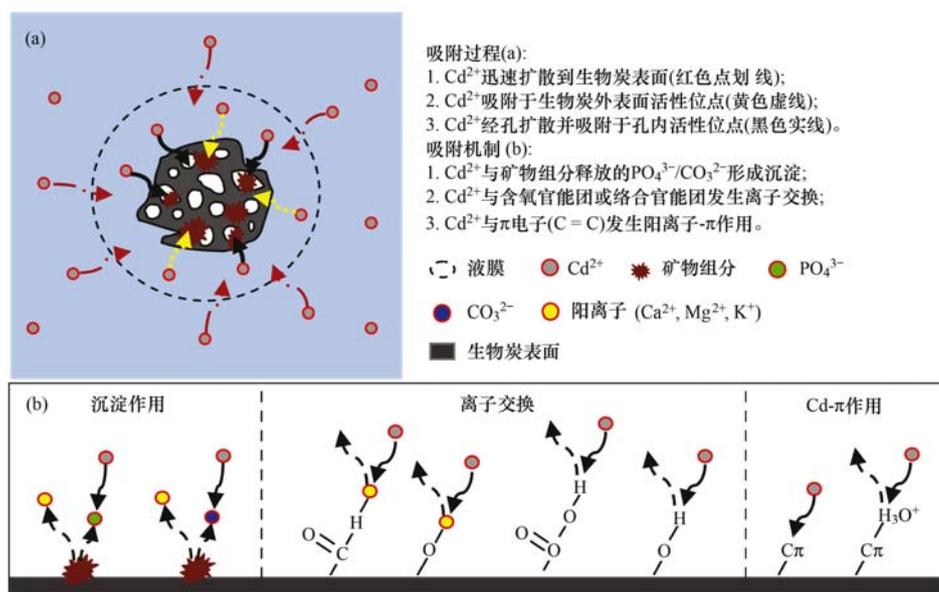


图 4 生物炭对 Cd(II) 的吸附过程及机制示意

Fig. 4 Schematic of Cd(II) adsorption process and mechanisms on biochar

### 2.3 pH 对吸附的影响

溶液 pH 既影响生物炭的表面电荷, 也可影响矿物组分的溶解, 进而影响生物炭对 Cd(II) 的吸附. pH 2.0 ~ 6.0 时, 对溶液中 Cd(II) 的浓度无显著影响[图 5(c)], 因此选择 pH 2.0 ~ 6.0 的溶液研究 pH 对 Cd(II) 在生物炭上吸附的影响. 结果如图 5 所示, 在 pH 2.0 时, 生物炭对 Cd(II) 的吸附量  $Q_e$  小于  $1.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附能力最差; 随 pH 升高, 生物炭对 Cd(II) 的吸附迅速增加, 在 pH 6.0 时吸附量  $Q_e$  达到最大 ( $5.36 \sim 14.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

由于生物炭的等电点为 pH 2.0 ~ 3.7<sup>[5, 21]</sup>, 在 pH 2.0 时, 带正电荷的生物炭表面与 Cd(II) 之间是同性电荷的相斥作用<sup>[28]</sup>, 同时生物炭释放出的大量  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^{+}$  与 Cd(II) 竞争吸附位点, 不利于对 Cd(II) 的吸附. 随 pH 升高, 溶液中  $\text{H}^{+}$  减少, 生物炭表面负电荷增加<sup>[26]</sup>, 同时  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^{+}$  等阳离子的释放减少, 其与 Cd(II) 的竞争吸附减弱, 从而对 Cd(II) 的吸附增强. 因此, 较高的 pH(5.0 ~ 6.0) 有利于 PBCs 和 MBCs 对 Cd(II) 的吸附.

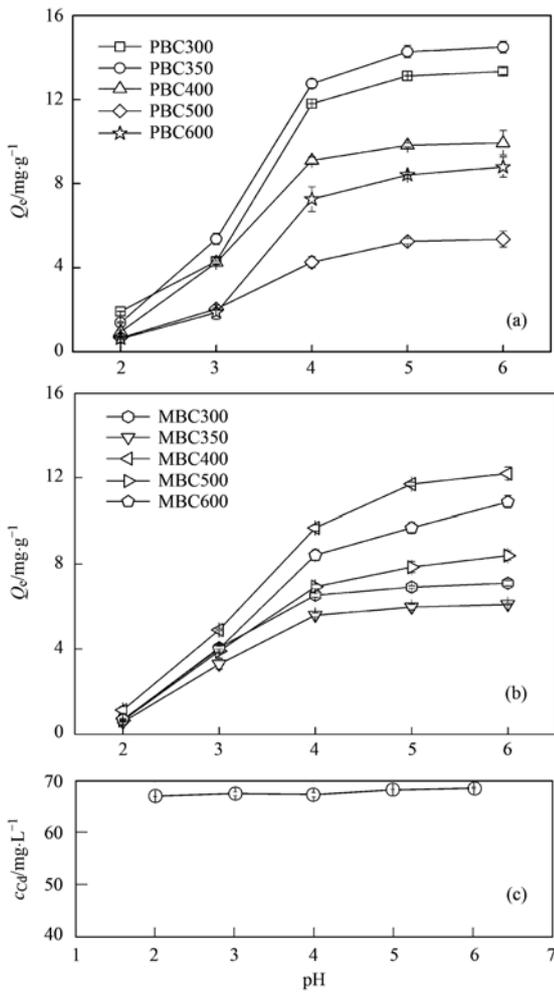


图5 初始 pH 对生物炭吸附 Cd(II) 的影响

Fig. 5 Effects of initial solution pH on Cd(II) adsorption on biochars

2.4 吸附等温线

根据吸附动力学结果, 选取  $k_{fast}$  和  $Q_e$  较大 PBC300、PBC350、MBC400 和 MBC600, 研究其在不同 Cd(II) 浓度的吸附特性, 并用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合, 吸附等温线如图 6 所示, 拟合参数见表 3. PBC300 和 PBC350 对 Cd(II) 的吸附符合 Langmuir 模型,  $R_{adj}^2$  分别为 0.992 和 0.994, 表明吸附近似单分子层吸附; 而 Cd(II) 在 MBC400 和 MBC600 上的吸附则更适用 Freundlich 模型 ( $R_{adj}^2$ : 0.969 ~ 0.978). MBC400 和 MBC600 在 Cd(II) 初始浓度大于  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  后的  $Q_e$  值 ( $13.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $9.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 均大于 Langmuir 模型的  $Q_m$  值, 说明高浓度下 Cd(II) 在 MBC400 和 MBC600 上发生了多分子层吸附.

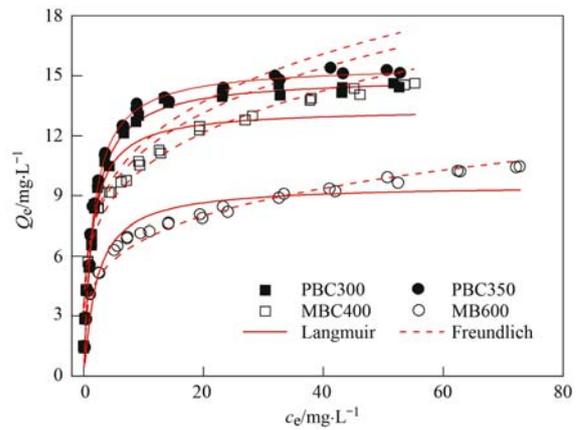


图6 Cd(II) 在 PBC300, PBC350, MBC400 和 MBC600 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Cd(II) onto PBC300, PBC350, MBC400 and MBC600

表3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数<sup>1)</sup>

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm fitting results of Cd(II) adsorption

生物炭	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$	$K_L$	$R_{adj}^2$	$K_F$	$n$	$R_{adj}^2$
PBC300	14.93	1.57	0.992	6.56	0.23	0.876
PBC350	15.52	1.50	0.994	6.81	0.23	0.885
MBC400	13.36	1.25	0.937	6.05	0.23	0.969
MBC600	9.55	2.08	0.919	4.00	0.22	0.978

1)  $R_{adj}^2$  为校正相关性系数,  $R_{adj}^2 = 1 - (m - 1)(1 - R^2)/(m - p - 1)$ , 式中,  $m$  为数据点个数,  $p$  为拟合参数个数

4 种生物炭的 Freundlich 常数  $n$  值均小于 0.23, 说明该吸附为非线性吸附, 表明生物炭对 Cd(II) 的吸附是多种机制的混合作用. 李力等<sup>[23]</sup> 认为玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机制为离子交换和阳离子- $\pi$  作用, 而牛粪生物炭吸附 Cd(II) 的原因在于形成了  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CdCO}_3$  沉淀<sup>[28]</sup>. 低温生物炭 ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 中丰富的含氧官能团 ( $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ ) 可与溶液中 Cd(II) 发生离子交

换, 其本质为生物炭表面带负电荷的含氧官能团与正电荷的 Cd(II) 间的静电作用, 属于非专性吸附, 吸附能较低<sup>[23]</sup>. 同时, 低温生物炭含有更多的溶解性  $\text{PO}_4^{3-}$ , 与溶液中 Cd(II) 形成沉淀从而吸附. 因此, 离子交换和沉淀作用可能是低温生物炭 ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) 对 Cd(II) 具有较强吸附能力的原因. 而高温生物炭 ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) 中更完备的  $\pi$  共轭芳香结构则为阳离子- $\pi$  作用提供更多的活性位点. 阳离子- $\pi$

作用的本质较为复杂,生物炭芳香结构可作为电子供体与Cd(II)产生配键作用,其具有一定的静电作用成分<sup>[25]</sup>. 生物炭的芳香性越强,给电子能力越强,该作用越明显. 另外,高热解温度( $\geq 500^\circ\text{C}$ )下,难溶磷酸盐、碳酸盐结晶的形成则不利于高温生物炭对Cd(II)的吸附. 总体来说,生物炭对Cd(II)的吸附机制可归纳为3个方面,如图4(b)所示,包括:①Cd<sup>2+</sup>与矿物组分释放的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>或CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形成沉淀;②Cd<sup>2+</sup>与含氧官能团或络合官能团发生离子交换;③Cd<sup>2+</sup>与 $\pi$ 电子(C=C)间的阳离子- $\pi$ 作用.

根据Langmuir模型,本研究选取的4种生物炭对Cd(II)的最大吸附量( $Q_m$ )顺序为MBC600 < MBC400 < PBC300 < PBC350,表明PBC350具有更

多的吸附位点,吸附效果更好. 生物质原料自身特性(木质素、纤维素、无机组分等)是影响生物炭物理化学特性的关键因素,进而决定了其制备的生物炭对Cd(II)的最大吸附量. 表4列举了牛粪、小麦秸秆等生物炭对Cd(II)的 $Q_m$ 值,从中可以看出不同原料生物炭对Cd(II)的 $Q_m$ 值差别较大,其中牛粪和玉米秸秆生物炭的 $Q_m$ 值明显大于其它生物炭. 本研究的生物炭对Cd(II)的吸附能力则强于小麦秸秆、橡木、橡树皮、松树皮和棉花秸秆生物炭,小于玉米秸秆和牛粪生物炭. 本研究的4种生物炭及表4中玉米秸秆、棉花秸秆和牛粪生物炭的 $Q_m$ 值相当于或甚至大于常用吸附剂活性炭及臭氧活化活性炭的 $Q_m$ 值,表明生物炭有成为强力吸附剂的巨大潜力.

表4 不同吸附剂对Cd(II)的最大吸附容量( $Q_m$ )

Table 4 Maximum adsorption amount of Cd(II) onto different adsorbents fitted by Langmuir model

吸附剂	热解温度 / $^\circ\text{C}$	热解时间 /h	$Q_m$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附条件				文献
				固液比 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	温度 /K	
牛粪生物炭	200	4	31.9	5	0~560	NA <sup>1)</sup>	NA	[28]
	350	4	51.4	5	0~560	NA	NA	[28]
小麦秸秆生物炭	350~500	NA	6.0	4	5~50	5.5	298	[26]
玉米秸秆生物炭	350~500	NA	26.3	4	5~50	5.5	298	[26]
玉米秸秆生物炭	700	2	52.9	10	0~120	7.0	298	[23]
橡木生物炭	400~450	NA	0.4	10	112~560	5.0	298	[38]
橡树皮生物炭	400~450	NA	0.3	10	112~560	5.0	298	[38]
松树皮生物炭	400~450	NA	5.4	10	112~560	5.0	298	[38]
棉花秸秆生物炭	550~600	6~8	10.0	1	5~30	6.0	298	[39]
活性炭	NA	NA	8.0	5	5~80	6.0	298	[27]
臭氧活性炭	NA	NA	13.4	5	5~80	6.0	298	[27]

1) NA 代表数据未获得

### 3 结论

(1)随着热解温度的升高,生物炭碳化程度增加,比表面积逐渐增大,芳香性增强,而含氧官能团和可溶性Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>含量减少.

(2)随溶液pH的升高(2.0~6.0),生物炭对Cd(II)吸附逐渐增加,吸附量在pH 6.0时达到最大.

(3)生物炭对Cd(II)的吸附可分为快吸附和慢吸附两个阶段. 随热解温度的升高,快吸附所占的比例降低,慢吸附增加. 低温生物炭( $\leq 400^\circ\text{C}$ )对Cd(II)的快吸附速率大于高温生物炭( $\geq 500^\circ\text{C}$ ),其原因在于高温生物炭中含氧官能团的锐减及难溶磷酸盐、碳酸盐晶体的形成不利于对Cd(II)的快吸附. 生物炭对Cd(II)的吸附可分为3个阶段:①Cd<sup>2+</sup>从溶液迅速扩散到生物炭表面;②Cd<sup>2+</sup>吸附于

生物炭外表面活性位点;③Cd<sup>2+</sup>经孔扩散并吸附于孔内活性位点. 吸附速度受膜扩散、颗粒内扩散和沉淀、离子交换等控制.

(4)沉淀和离子交换可能是低温PBCs和MBCs( $\leq 400^\circ\text{C}$ )吸附Cd(II)的主要机制;高温PBCs和MBCs( $\geq 500^\circ\text{C}$ )中更完备的 $\pi$ 共轭芳香结构使得阳离子- $\pi$ 作用对吸附的贡献增加,而难溶磷酸盐和碳酸盐的形成则降低了沉淀对吸附的贡献.

#### 参考文献:

- [1] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems-A review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, **11**(2): 395-419.
- [2] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, **72**(2): 243-248.
- [3] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, *et al.* Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use

- [J]. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2008, **51**(6): 2061-2069.
- [4] Inyang M, Gao B, Pullammanappallil P, *et al.* Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(22): 8868-8872.
- [5] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**: 3488-3497.
- [6] Jindo K, Suto K, Matsumoto K, *et al.* Chemical and biochemical characterisation of biochar-blended composts prepared from poultry manure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**: 396-404.
- [7] Wu W X, Yang M, Feng Q B, *et al.* Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, **47**: 268-276.
- [8] Angin D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **128**: 593-597.
- [9] Wang Z Y, Zheng H, Luo Y, *et al.* Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **174**: 289-296.
- [10] Lehmann J. A handful of carbon [J]. *Nature*, 2007, **447**(5): 143-144.
- [11] Stritsis C, Steingrobe B, Claassen N. Shoot cadmium concentration of soil-grown plants as related to their root properties [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2012, **175**(3): 456-465.
- [12] Tsai W T, Liu S C, Chen H R, *et al.* Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment[J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(2): 198-203.
- [13] Sun K, Gao B, Ro K, *et al.* Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **163**: 167-173.
- [14] Liang B, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**(5): 1719-1730.
- [15] Laird D, Fleming P, Wang B Q, *et al.* Biochar impact on nutrient leaching from a Mid-western agricultural soil [J]. *Geoderma*, 2010, **158**, (3-4): 436-442.
- [16] Cui H J, Wang M K, Fu M L, *et al.* Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(7): 1135-1141.
- [17] Zheng H, Wang Z Y, Zhao J, *et al.* Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 463-471.
- [18] Rillig M C, Wagner M, Salem M, *et al.* Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza [J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, **45**(3): 238-242.
- [19] Zheng H, Wang Z Y, Deng X, *et al.* Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil [J]. *Geoderma*, 2013, **206**: 32-39.
- [20] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 474-480.
- [21] Zheng H, Wang Z Y, Zhao J, *et al.* Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **181**: 60-67.
- [22] Sun K, Jin J, Keiluweit M, *et al.* Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 120-127.
- [23] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd( II ) 的吸附机理研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, **31**(11): 2277-2283.
- [24] 袁学军. 大地之殇: “镉米”再敲污染警钟 [J]. *生态经济*, 2013, (9): 14-17.
- [25] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, *et al.* Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**(9): 5538-5544.
- [26] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附特性 [J]. *生态环境学报*, 2012, **21**(1): 146-152.
- [27] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd( II ) and Hg( II ) on ozonized activated carbons [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, **36**(17): 3850-3854.
- [28] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, *et al.* Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. *Environment Science Pollution Research*, 2013, **20**(1): 358-368.
- [29] Inyang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**: 50-56.
- [30] 郭利磊, 王晓玉, 陶光灿, 等. 中国各省大田作物加工副产物资源量评估 [J]. *中国农业大学学报*, 2012, **17**(6): 45-55.
- [31] 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 等. 生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2486-2492.
- [32] 杨娟, 丘克强. 中药渣制备活性炭及其工艺优化 [J]. *新型炭材料*, 2012, **27**(4): 294-300.
- [33] Kołodyńska D, Wnętrzak R, Leahy J J, *et al.* Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **197**: 295-305.
- [34] Teixidó M, Pignatello J J, Beltrán J L, *et al.* Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, **45**(23): 10020-10027.
- [35] Wang Z Y, Zhao J, Song L, *et al.* Adsorption and desorption of phenanthrene on carbon nanotubes in simulated gastrointestinal fluids [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, **45**(14),

- 6018-6024.
- [36] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar) [J]. *Environmental Science Technology*, 2010, **44** (4): 1247-1253
- [37] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101** (14): 5222-5228.
- [38] Mohan D, Pittman Jr C U, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310** (1): 57-73.
- [39] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34** (9): 3716-3721.
- 

## 《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:[hjkx@rcees.ac.cn](mailto:hjkx@rcees.ac.cn)

网 址:[www.hjkx.ac.cn](http://www.hjkx.ac.cn)

## CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing .....	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou .....	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM <sub>2.5</sub> and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan .....	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM <sub>2.5</sub> in Urban Chengdu, China .....	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing .....	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing .....	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China .....	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region .....	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO <sub>2</sub> .....	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles .....	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion .....	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer .....	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River .....	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River .....	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins .....	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake .....	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas .....	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands .....	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body .....	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO <sub>2</sub> on the Release and Activation of Mercury in Sediment .....	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China .....	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park .....	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors .....	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater .....	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation .....	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment .....	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment .....	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter .....	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge .....	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal .....	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region .....	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure .....	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong .....	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island .....	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO <sub>2</sub> and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates .....	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season .....	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain .....	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb .....	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site .....	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality .....	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years .....	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures .....	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO <sub>2</sub> Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry .....	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry .....	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

## 环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行